

007539142

FOP. 372-PC T

WPI Acc No: 1988-173074/198825

IDS

Polypropylene resin compsn. having high rigidity - comprises
crystalline polypropylene and polyethylene -polypropylene random copolymer

(1)

Patent Assignee: IDEMITSU PETROCHEM CO (IDEM)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63112612	A	19880517	JP 86256950	A	19861030	198825 B
JP 95030145	B2	19950405	JP 86256950	A	19861030	199518

Priority Applications (No Type Date): JP 86256950 A 19861030

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63112612	A	7		
JP 95030145	B2	5	C08F-297/08	Based on patent JP 63112612

Abstract (Basic): JP 63112612 A

Compsn. comprises 55-95 wt.% crystalline polypropylene having Tg up to minus 30 deg. C and (B) 5-45 wt.% ethylene-propylene random copolymer. The ratio of intrinsic as measured in decalin at 135 deg. C of (A)/(B) = 0.5-2.0.

Pref. (A) is (co)polymer prepd. from propylene monomer and opt. blended with up to 2 wt.% other olefin. (B) is random copolymer of ethylene and propylene and propylene and opt. other olefin. The resin compsn. is prepd. pref. by two-setp polymerisation in the presence of a stereospecific catalyst.

USE/ADVANTAGE - Compsn. has very high impact resistance, esp. surface impact resistance and high rigidity. It is usable for extruding, injection moulding or blow moulding parts of automobiles and domestic electrical machines.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A17

International Patent Class (Main): C08F-297/08

International Patent Class (Additional): C08F-297/08

Derwent WPI (Dialog® File 352); (c) 2000 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-30145

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)4月5日

(51) Int. CL ⁶	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 F 297/08	MRH			

発明の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願昭61-256950	(71) 出願人	999999999 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	昭和61年(1986)10月30日	(72) 発明者	飯田 信 千葉県君津郡神ヶ濱町長沼駅前2丁目11番 地26
(65) 公開番号	特開昭63-112612	(72) 発明者	加治屋 俊史 千葉県君津郡神ヶ濱町上京1727番地
(43) 公開日	昭和63年(1988)5月17日	(74) 代理人	弁理士 肥後 哲夫 審査官 板橋 一隆
		(56) 参考文献	特開 昭61-89821 (J P, A) 特開 昭58-83016 (J P, A) 特開 昭56-38309 (J P, A) 特開 昭49-81278 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 プロピレンブロック共重合体

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性ポリプロピレン部〔(a)成分〕とエチレンプロピレンランダム共重合部〔(b)成分〕を含有するプロピレンブロック共重合体であって、前記 (a)成分と前記 (b)成分との合計量を100重量%としたときに、前記 (a)成分の含量が55~95重量%で、前記 (b)成分の含量が5~45重量%であり、前記 (a)成分および前記 (b)成分の極限粘度をそれぞれ $[\eta]_{aa}$ および $[\eta]_{bb}$ としたときにその比 $([\eta]_{aa}/[\eta]_{bb})$ が0.5~2.0で、かつ前記 (b)成分のガラス転移温度が-30℃以下であることを特徴とするプロピレンブロック共重合体。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はプロピレンブロック共重合体に関し、より詳しく

2

くは、耐衝撃性（特に耐面衝撃性）、剛性、などの機械的特性などに著しく優れ、家電、自動車材料などの分野に好適に利用できるプロピレンブロック共重合体に関する。

【従来の技術】

いわゆるプロピレンブロック共重合体として市販されているプロピレン-エチレン共重合体は、耐衝撃性、剛性などに優れた樹脂として、大型雑貨をはじめ自動車、家電分野等の各産業分野で食用されている。近年、その用途が拡大し、また製品の薄肉化が進むにつれ、要求特性が増々高度化しつつあり、高流動かつ高い剛性を保持しつつ、耐衝撃性を一層向上させた品質が要望されるようになってきている。耐衝撃性についてはアイゾット衝撃値だけでなく、特に耐面衝撃性に優れたものが要望されている。

(2)

特公平7-30145

3

従来のプロピレンブロック共重合体等のプロピレン重合体組成物を得る方法としては、プロピレン共重合体にポリエチレンを配合する方法（特開昭55-58245号公報、特開昭57-137341号公報）、2段階合法によりプロピレンブロック共重合体を製造する方法（特開昭56-55416号公報）などが提案されているが、いずれの方法によって得られたプロピレン重合体組成物も、耐衝撃性、特に湾曲化したときの耐面衝撃性が十分でなかったり、耐衝撃性、剛性、流動性などの機械的特性、加工性などのバランスが悪いという欠点があった。また、これらの欠点に対処するために、低いメルトイッデックス値を有するプロピレン-エチレンブロック共重合体を過酸化物の存在下に熱分解処理して流動性を改善することによって、諸特性のバランスの向上をはかる方法（特公昭58-7665号公報）も提案されているが、この方法で得られた重合体組成物も、耐衝撃性、特に耐面衝撃性と剛性との物性バランスの点でなお不十分であるという問題点があった。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明は、従来の問題点を解消した耐面衝撃性などの耐衝撃性に著しく優れ、かつ剛性、流動性等の諸特性にも優れたプロピレンブロック共重合体を提供しようとするものである。

【問題点を解決するための手段】

本発明者らは、前記事情に基づいて種々検討を行った結果、特定の結晶性ポリプロピレン部と特定のエチレン-プロピレン共重合部を特定の割合で含有するプロピレンブロック共重合体が、高流動で高い剛性を保持しつつ、かつ耐面衝撃性などの耐衝撃性に著しく優れていることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のプロピレンブロック共重合体は、結晶性ポリプロピレン部〔（a）成分〕とエチレン-プロピレンランダム共重合体〔（b）成分〕を含有するプロピレンブロック共重合体であって、前記（a）成分と前記（b）成分との合計量を100重量%としたときに、前記（a）成分の含量が55～95重量%で、前記（b）成分の含量が5～45重量%であり、前記（a）成分および前記（b）成分の極限粘度をそれぞれ $[\eta]_{\text{PP}}$ および $[\eta]_{\text{PE}}$ としたときにその比 $([\eta]_{\text{PE}}/[\eta]_{\text{PP}})$ が0.5～2.0で、かつ前記（b）成分のガラス転移温度が-30℃以下であることを特徴とする。

ここで、前記極限粘度の比 $[\eta]_{\text{PE}}/[\eta]_{\text{PP}}$ の好ましい範囲は、0.7～1.7である。

前記（a）成分と（b）成分との割合、前記極限粘度の比、前記ガラス転移温度のいずれか1つまたはすべてが、前記の範囲外であると、ブロック共重合体の耐衝撃性、特に耐面衝撃性が十分でなかったり、剛性が低下したり、流動特性が悪化するのでは好ましくない。

すなわち、（a）成分の含量が95重量%を超えるとアイゾット衝撃性や耐面衝撃性などの耐衝撃性が低下し、55

4

重量%未満であると剛性が低下する。また、極限粘度の比が2.0を超えると耐面衝撃性が低下し、0.5未満であると耐面衝撃性が低下するとともに、剛性も低下する。

ここで、前記（a）成分とは、プロピレンもしくはプロピレン含有モノマーを立体規則性触媒等を用いて重合することによって得ることが可能な、プロピレン単位からなるプロピレン単独重合体もしくは、重合体中に2重量%以下のエチレン単位もしくは、プロピレン、エチレン単位以外の他のオレフィン単位を含有する実質的なプロピレン単独重合に由来する重合体部分である。

一方、前記（b）成分は、エチレンとプロピレンあるいはこれらと過剰の他のオレフィンとを立体規則性触媒等を用いて重合することによって得ることが可能な、エチレン単位とプロピレン単位を含有するエチレン-プロピレンランダム共重合体および共重合の係にできるエチレン単独重合体もしくは、重合体中にエチレン単位、プロピレン単位以外の他のオレフィン単位を少量含有するいわゆる実質的なエチレン-プロピレンランダム共重合に由来するランダム共重合体部分であり、共重合の係にできるエチレン単独重合体を含んでいてもよい。また、この共重合体中に、分離可能な前記プロピレン単独重合体もしくは前記実質的なプロピレン単独重合体すなわち（a）成分を含有する場合には、これを除く残りの部分である。

前記プロピレン、エチレン以外の他のオレフィンとしては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン等の直鎖 α -モノオレフィン；イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、ネオヘキセン等の分枝 α -モノオレフィン；ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン等の α -ジエン類等を挙げることができる。

すなわち、本発明のプロピレンブロック共重合体は、前記（a）成分および/または前記（b）成分中に、前記したプロピレン、エチレン以外の他のオレフィン単位を過剰含有するものであってもよい。なお、この他のオレフィンの含有量は、通常、公知のポリプロピレン、プロピレン-エチレンコポリマー中に含有されている程度の範囲内に選定することができる。

なお、前記極限粘度の値は、135℃デカリン中で測定したものである。ここで共重合体の極限粘度という概念について説明すると、これは実際に共重合部だけを切取り出して測定した値ではなく、下記のような計算によって算出される便宜的な概念である。まず、ブロック共重合体の製造過程で先行して重合される結晶性ポリプロピレン部の極限粘度 $[\eta]_{\text{PP}}$ を測定しておく。次いでブロック共重合部分の重合を行って得られた最終共重合体の極限粘度 $[\eta]_{\text{C}}$ を測定する。このときブロック共重合体の共重合部分の重合比率を a とすると、共重合部の極限粘度 $[\eta]_{\text{PE}}$ と $[\eta]_{\text{C}}$ 、 $[\eta]_{\text{PP}}$ との間に下記

（1）式の関係が成立すると仮定し、したがって共重合

(3)

特公平7-30145

5

部の極限粘度 $[\eta]_{\infty}$ は(2)式によって求められる。

$$[\eta]_{\infty} = a[\eta]_{\infty} + (1-a)[\eta]_{\infty} \quad (1)$$

$$[\eta]_{\infty} = 1/a[\eta]_{\infty} - (1/a-1)[\eta]_{\infty} \quad (2)$$

本発明のプロピレンブロック共重合体は、その剛性をさらに向上させるという観点からアイソタクチックペンタッド分率 $[1]$ が、 $[1] \geq -1.02[\eta]_{\infty} + 96.0$ (ただし、 $[\eta]_{\infty}$ は前記と同様の意味である。)を満足するものであることがより好ましい。

ここでアイソタクチックペンタッド分率とはA.ZambelliらによってMacromolecules, 6, 925 (1973)に発表された方法、すなわち $^{13}\text{C-NMR}$ を使用する方法で測定されるポリプロピレン分子鎖(成分)中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率である。換言すれば、アイソタクチックペンタッド分率はプロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。ただし、ピークの帰属に関しては、Macromolecules, 8, 687 (1975)に記載の上記文献の訂正版に基づいて行った。具体的には、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピーク中の m mmピークの強度分率としてアイソタクチックペンタッド単位を測定する。

なお、本発明におけるアイソタクチックペンタッド分率の値は、得られた結晶性ポリプロピレンポリマーそのまゝの値であって、抽出、分別等をした後のポリマーについての値ではない。

次に、本発明のプロピレンブロック共重合体の製造法の例について説明する。

本発明のプロピレンブロック共重合体は、前記(a)成分と(b)成分を所定の割合で含有するものであるが、このブロック共重合体とは、プロピレン、エチレン、その他の添加物オレフィンを原料モノマーとする立体規則性触媒を用い、それぞれのブロックを二段重合法、多段重合法により製造することにより得られた、ものを意味する。

本発明のプロピレンブロック共重合体は通常、立体規則性重合に用いられるプロピレン、エチレン、プロピレンとエチレンの混合物、あるいはこれらに前記プロピレンとエチレン以外の他のオレフィンを適量含有する混合物等を原料モノマーとして用いて立体規則性重合により製造することができる。

以下に、この発明の方法に、好適に用いられる二段重合法について説明する。

重合に用いられる立体規則性触媒は、エチレン、プロピレンなどの立体規則性重合反応に一般に使用される触媒であり、通常は、少なくとも遷移金属のハロゲン化物と有機アルミニウム化合物とから調製される触媒である。

ここで、遷移金属のハロゲン化物としては、チタンのハロゲン化物が好ましく、例えば、四塩化チタン、三塩化チタンが挙げられる。そして、特に三塩化チタンが好適である。三塩化チタンとしては、四塩化チタンを種々の

6

方法で還元したもの；これらをさらにボールミル処理および/または溶媒洗浄などの処理をして活性化したもの；三塩化チタンまたは二塩化チタン共晶体(例えば、 $\text{TiCl}_3 + 1/3\text{AlCl}_3$)をさらにアミン、エーテル、エステル、イオウ、ハロゲンの誘導体、有機もしくは無機の窒素化合物またはリン化合物等と共粉砕処理したもの；エーテル化合物の存在下に液状化した三塩化チタンから析出させて得られるもの；特公昭53-3356号公報に記載された方法により得られたもの；などを挙げることができる。また、チタンのハロゲン化物をマグネシウム化合物の上に担持せしめたものも用いることもできる。

前記有機アルミニウム化合物としては、次式 $\text{AlR}_m\text{X}_{3-m}$ 。

(ただし式中、Rは炭素数1~10のアルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表し、Xはハロゲン原子を表し、 n は $0 < m \leq 3$ の実数を表す。)で示される化合物が好適である。

具体的には、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ n -プロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジエチルアルミニウムモノアイオダイド、ジエチルアルミニウムモノエトキサイド、ジイソブチルアルミニウムモノイソブトキサイド、ジイソブチルアルミニウムモノハライド、ジイソブチルアルミニウムモノハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

立体規則性触媒は、これらの触媒成分を所定の割合に配合もしくは混合することによって得ることができる。各触媒成分の配合もしくは混合割合は、原子比 Al/M (ただし、MはTi等の遷移金属原子)で、 $0.1 \sim 1000$ の範囲に設定することができるが、通常は $1 \sim 100$ 程度とすればよい。また、第3成分として、例えば、アルコール、アルデヒド、エーテル、エステル、ラクトン、ケトン、アミン、アミド、有機リン化合物、有機ケイ素化合物、チオール、チオエーテル、チオエステルのような電子供与性化合物を用いることもできる。

このような立体規則性触媒は、通常用いられているおおよびる成分の組み合わせなどにおいて、重合反応の各段階で用いられる。

各段の重合条件は、温度が通常 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 好ましくは $30 \sim 90^\circ\text{C}$ 、圧力が通常 $0.01 \sim 45\text{kg}/\text{cm}^2$ 好ましくは $0.05 \sim 40\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度とすればよい。重合の方法としては、公知の方法を適用することができ、例えば、スラリー重合、溶液重合、気相重合、オレフィンモノマーを媒体とした液相重合等をあげることができる。

なお、重合に際して溶媒を用いる場合には、その溶媒として、通常、脂肪族、脂環族、芳香族の不活性炭化水素が好適に使用でき、具体的には例えば、ペンタン、ヘキ

50

(4)

特公平7-30145

7

サン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどをあげることができる。

前記(a)成分と(b)成分との極限粘度およびその比、および前記ガラス転移温度は触媒の種類、各段階における重合温度などの重合条件、重合の際に使用する水素ガスなどの分子量調節剤の使用量を調節・選択することにより調整することができ、一方、前記アイソタクチックペンタッド分率〔1〕は、重合触媒の種類および重合温度等の重合条件を調節・選択することにより前記の値の範囲に調整することができる。

二段重合法は、前記原料モノマー前記触媒、溶媒、重合条件などを選択・調節して、例えば、以下のような方法で行うことができる。

すなわち、本発明のプロピレンブロック共重合体として、例えばプロピレンおよびプロピレン以外の α -オレフィンとしてエチレンを選択したプロピレン重合体組成物を二段重合法により製造する場合、一段目では、重合体中におけるエチレン単位の含有量が2重量%以下であるプロピレン単独重合体および/またはプロピレン-エチレン共重合体を全重合体の55~95重量%、生成させるように管理する。これは、プロピレンとエチレンとの原料組成などを調節することによって容易に達成することができる。

この一段目におけるエチレン単位の含有量を2重量%よりも多いプロピレン-エチレン共重合体を用いた場合には、得られる組成物の剛性が著しく低下してしまうので不適である。

二段目では、前記一段目の重合反応で得られたプロピレン単独重合体および/またはプロピレン-エチレン共重合体の存在する反応器内にエチレンを、またはエチレンとプロピレンとを新たに供給して、反応器内を所定の重合条件とすることにより、第2段階の重合反応を起こさしめ、プロピレン-エチレン共重合体を全重合体の5~45重量%生成させるように管理する。このようにして、この発明におけるブロック共重合体を得ることができる。

このようにして得られたプロピレンブロック共重合体は、公知の方法によって、分離回収、洗浄、乾燥などの後処理を施して、種々の形状の製品あるいは種々の成形

8

品として、家電・自動車部品などの材料として様々な産業分野に好適に利用することができる。

なお、上述のようにして得られたプロピレンブロック共重合体の粉末等を用いて成形品を製造する際、必要に応じて適量の熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、中和剤、滑剤、造核剤、着色剤、顔料その他の添加剤および無機質充填剤などを配合することができる。また、耐衝撃性向上等の目的でエチレンプロピレンゴム、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体を配合することもできる。

このようにして得られた本発明のプロピレンブロック共重合体およびその製品は、優れた耐衝撃性、特に優れた耐面衝撃性を有するとともに、剛性にも優れ、かつ流動性が高く、成形にも優れたポリプロピレンブロック共重合体である。

【実施例】

実施例1~5

内容積10lの攪拌機付オートクレーブに脱水n-ヘキサン5lを投入し、ジエチルアルミニウムクロリド1.0gと三塩化チタン0.3gを加えた。

第1段階の重合反応は、液相温度を65℃に維持し、生成するポリプロピレンが所定の極限粘度になるように計量された水素および反応圧力が9kPa/cm²になるようにプロピレンを連続的に供給し、90分間攪拌しながら重合を行った。しかる後、未反応プロピレンを除去し、液相温度を57℃まで下げた。得られたポリマーの〔1〕を第1表に示す。

次に第2段階の重合反応は、温度を57℃に維持しながら、所定の T_0 および $[\eta]_{LP}/[\eta]_{PP}$ になるようにプロピレン-エチレン混合物および計量された水素を供給し、60分間重合を行った。次いで、未反応ガスを除去し、重合生成物にn-ブタノール50mlを加え65℃で1時間攪拌して触媒分解を行った。しかる後、分離工程、洗浄工程、乾燥工程を経て白色粉末状ポリマーを得た。得られたポリマーについて測定した物性を第1表に示す。

比較例1~5

各段階における生成ポリマーの極限粘度とエチレン/プロピレン比を変化させたこと以外は実施例と同様の操作を行った。結果を第1表に示す。

(5)

特公平7-30145

9

10

第

1

頁

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
組成物性状	結晶性ポリプロピレン割合		80	80	80	80	80
	共重合割合		20	20	20	20	20
	$[\eta]_{sp}$		1.45	1.63	1.63	1.54	1.42
	$[\eta]_{sp}$		1.70	2.20	1.30	1.49	2.13
	$[\eta]_{sp}/[\eta]_{sp}$		1.2	1.2	0.8	1.0	1.5
	$T_g(^{\circ}C)^{**}$		-42	-45	-40	-45	-40
	$-1.02[\eta]_{sp} + 95.0$		94.5	94.1	94.3	94.4	94.6
物性試験	(I)		95.8	98.2	95.7	95.6	95.9
	曲げ弾性率 ^{**}	(kg/cm^2)	11500	10500	12000	12000	11300
	落延強度 ^{**} ($-20^{\circ}C$)	$(kg-cm)$	205	410	150	180	250

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組成物性状	結晶性ポリプロピレン割合		85	85	80	80	80
	共重合割合		15	15	20	20	20
	$[\eta]_{sp}$		1.08	1.21	1.20	1.48	1.74
	$[\eta]_{sp}$		3.80	4.0	3.00	1.60	0.52
	$[\eta]_{sp}/[\eta]_{sp}$		3.5	3.3	2.5	1.1	0.3
	$T_g(^{\circ}C)^{**}$		-42	-44	-40	-20	-35
	$-1.02[\eta]_{sp} + 95.0$		94.8	94.8	94.8	94.5	94.2
物性試験	(I)		98.0	95.9	98.3	95.8	95.2
	曲げ弾性率 ^{**}	(kg/cm^2)	12100	11500	11000	11700	11200
	落延強度 ^{**} ($-20^{\circ}C$)	$(kg-cm)$	59	63	110	72	68

☆ 1...固体粘弾性測定法による(周波数10Hz)

☆ 2...JIS K 7203に準拠

☆ 3...JIS K 7211に準拠

〔発明の効果〕

本発明のプロピレンブロック共重合体は、優れた耐衝撃性、特に優れた耐面衝撃性を有し、かつ剛性にも優れた

おり、自動車、家電製品分野における押出、射出、中空成形材料として有用であり、その工業的価値は極めて大である。